Introduction à la spectroscopie UVVisible

1. Présentation

La nature de l’atome fait l’objet depuis des siècles de nombreuses tentatives de modélisation. A partir du XX siècle, cette quête de l’infiniment petit a été marquée par la course effrénée entre les équipes de théoriciens qui, cherchant à unifier les différentes interactions fondamentales, prédisent l’existence de nombreuses particules élémentaires, et celles des expérimentateurs qui construisent des dispositifs complexes afin de prouver leur présence. La dernière particule élémentaire, le boson de Higgs, a ainsi été observée très récemment par le CERN, mettant un terme à des mois de suspense et validant la théorie unifiée des interactions fondamentales.

كانت طبيعة الذرة موضوعًا للعديد من محاولات النمذجة لعدة قرون. منذ القرن العشرين ، تميز هذا البحث عن الصغر اللامتناهي بالسباق المحموم بين فرق من المنظرين الذين يسعون إلى توحيد التفاعلات الأساسية المختلفة ، ويتنبأون بوجود العديد من الجسيمات الأولية ، وتلك الخاصة بالمجربين الذين يصنعون أجهزة معقدة لإثبات وجودهم. حضور. آخر جسيم أولي ، بوزون هيغز ، تم رصده مؤخرًا بواسطة CERN ، مما وضع نهاية لشهور من التشويق والتحقق من صحة النظرية الموحدة للتفاعلات الأساسية.

Principe de la spectroscopie UV – Visible

التفاعل الكهرومغناطيسي هو أحد التفاعلات التي يغطيها هذا النموذج الموحد. يفسر التفاعل بين الموجة الكهرومغناطيسية والجسيم المشحون. التفاعل بين المادة والإشعاع هو خير مثال على ذلك. على المستوى الذري ، المادة ليست متصلة ولكنها تتكون من مجموعة من الجسيمات الأولية ، لذلك لا توجد طاقة ويمكن أن تأخذ فقط قيمًا منفصلة. يمكن وضع الطاقة الإجمالية للمبنى الذري في شكل المجموع التالي:

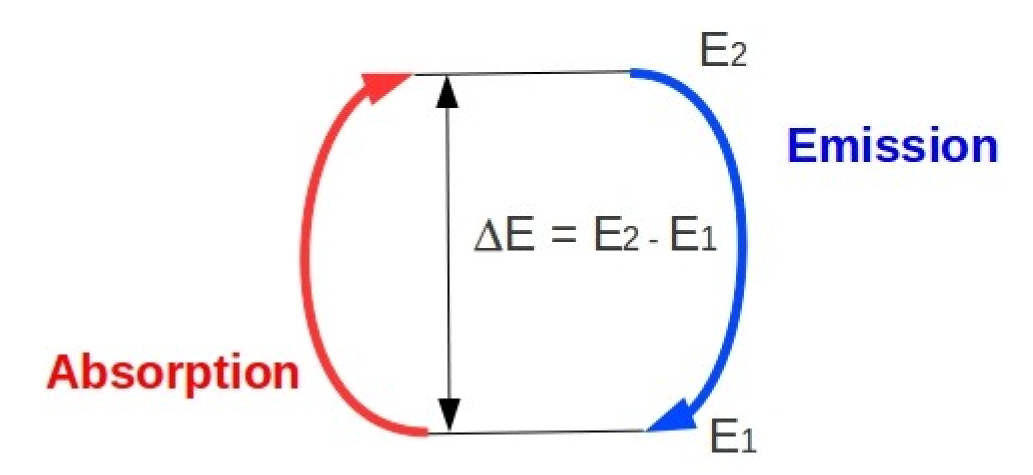
$$E = E_{él} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

تمثل $E_{é}$ الطاقة الإلكترونية ، E_{vib} الطاقة الاهتزازية ، E_{rot} الطاقة الدورانية و E_{trans} الطاقة الانتقالية للنظام.

الثلاثة الأولى هي كمية بطبيعتها ، وبالتالي فهي محددة كميًا ، بينما المصطلح E_{trans} يتوافق مع الحركة العيانية لمركز ثقل المبنى. وبالتالي ، فإن الأخير غير محدد كميًا ويمكن أن يأخذ قيمه في سلسلة متصلة من الطاقة.

يميز التفاعل الكهرومغناطيسي قدرة البنية الذرية على رؤية طاقتها المعدلة بفعل الإشعاع الكهرومغناطيسي. ضع في اعتبارك نظامًا ذريًا يمكن تمييزه بمستويين طاقة كميين E1 و E2 (مع E1 E2 بشكل تعسفي). إذا كان الإشعاع الكهرومغناطيسي يسمح بالمرور من المستوى E1 إلى المستوى E2 ، يجب أن يكتسب النظام الطاقة. ثم نتحدث عن الاستيعاب. على العكس من ذلك ، فإن المرور من المستوى E2 إلى المستوى E1 يؤدي إلى إطلاق الطاقة ، فالأمر يتعلق بالانبعاثات. يحدث امتصاص أو انبعاث الطاقة بعد ذلك في شكل موجة كهرومغناطيسية ، تعتمد طاقتها بشدة على ترتيب حجم الاختلاف في الطاقة بين الحالتين ، والمشار إليها بـ ΔE ، وبالتالي بشكل جوهري على

طبيعة المستويات المعنية



في الجدول أدناه ، تم جمع درجات مختلفة من حيث الحجم فيما يتعلق بتحولات الطاقة ومجال الإشعاع الكهرومغناطيسي المعني.

$\Delta E = E_2 - E_1$

الانتقال الإهتزازي	الانتقال الإلكتروني ransition ectron	Transition ترتيب حجم
Ordre de grandeur de ΔE (en eV)	1 - 10	0,1 - 1
Ordre de grandeur de ΔE (en $kJ.mol^{-1}$)	100 - 1000	10 - 100
Longueur d'onde du rayonnement émis ou absorbé	300 - 800 nm	1 µm
Domaine spectral	UV - Visible	Infrarouge

ومع ذلك ، في الفراغ ، يرتبط التردد ν والطول الموجي λ بسرعة الضوء c: ν = c /. ثم نستنتج العلاقة بين ΔE و ΔE: λ = c /. سنهتم هنا فقط بتحولات الطاقة التي تمتص أو تنبعث في نطاق الأشعة فوق البنفسجية - المرئي ، أي التي تنطوي على انتقالات بين المستويات الإلكترونية (ولكن من الواضح تعديل الهياكل الأساسية الاهتزازية والدورانية). تتوافق هذه المستويات الإلكترونية مع التكوينات الإلكترونية المختلفة

وبالتالي ستكون آلية الامتصاص نتيجة لإثارة إلكترونات التكافؤ وانبعاثها لإزالة الإثارة.

توضح أوامر حجم انتقالات الطاقة المعروضة في الجدول السابق حقيقة أن مستويات الدوران هي هياكل فرعية لمستويات الاهتزازات ، وهي نفسها تقسيمات فرعية للمستويات الإلكترونية.

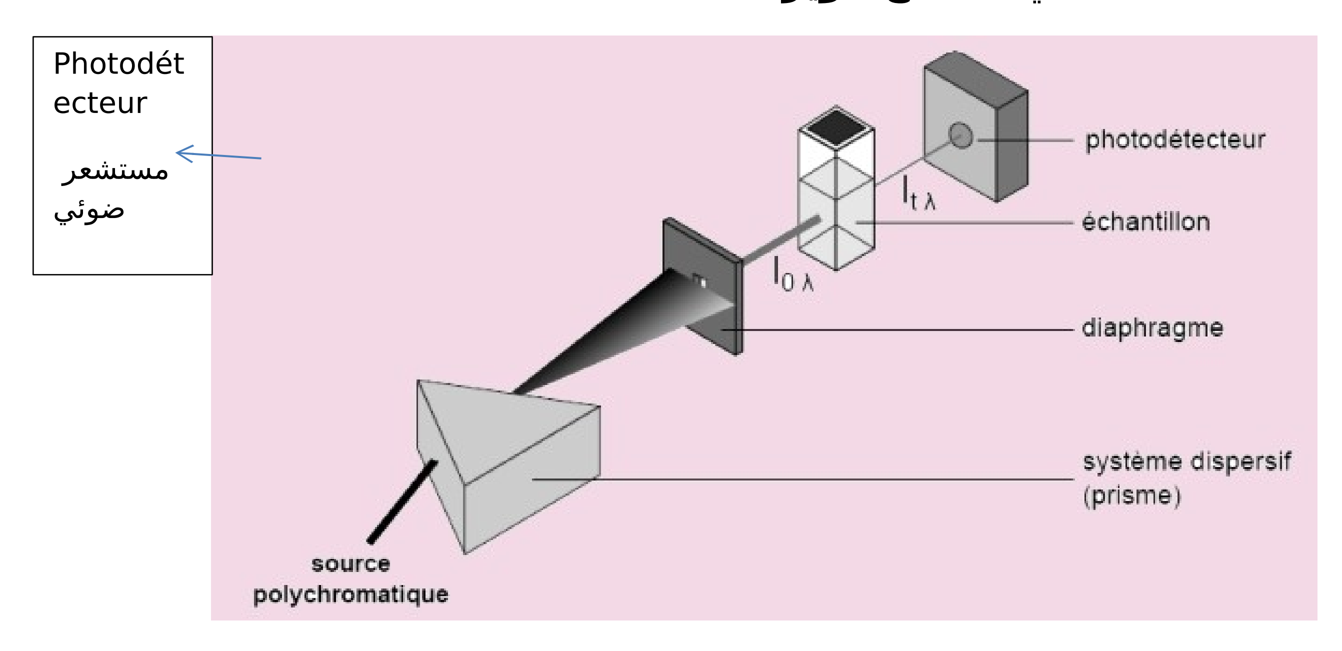
وبالتالي ، فإن هذا الهيكل المعقد لمستويات الطاقة يسمح بعدد كبير جدًا من التحولات تحت تأثير الإشعاع الكهرومغناطيسي.

من وجهة نظر تجريبية ، فإن الطول الموجي (أو التردد) للإشعاع الكهرومغناطيسي الممتص هو بالتالي سمة من سمات فرق الطاقة بين مستويين إلكترونيين. يسمح التحليل الطيفي للامتصاص ، الذي يقود تجريبيًا إلى تحديد الأطوال الموجية الممتصة

وبالتالي الحصول على الفروق ΔE بين المستويات الإلكترونية وبالتالي معلومات عن الهيكل الإلكتروني للمبنى. في ما يلي ، سنركز فقط على التحليل الطيفي للامتصاص.

3. الجهاز والتشغيل

يتم تحديد الأطوال الموجية للإشعاع الكهرومغناطيسي الممتص باستخدام مقياس الطيف الضوئي. الجهاز الأكثر استخدامًا في المدرسة الثانوية هو مقياس الطيف الضوئي أحادي الشعاع ، ويرد أدناه مخطط الكتلة:



يتم وضع مصدر متعدد الألوان (ينبعث من الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية) أمام المنشور. هذا النظام المشتت سوف يحلل الإشعاع متعدد الألوان المنبعث من المصدر. من خلال التوجيه الصحيح لنظام عينة كاشف الحجاب الحاجز الضوئي ، سيتم تشعيع المحلول الموجود في الخزان بإشعاع شبه أحادي اللون. يسمح الحجاب الحاجز ، وهو شق دقيق بسيط ، بإضاءة العينة بحزمة ضيقة ، وبالتالي فهي ذات جودة أحادية اللون جيدة ، ويقيس الكاشف الضوئي شدة الإشعاع المنقول بعد المرور عبر محلول العينة ، ويُشار إليه بالرمز $I_{t,\lambda}$.

من وجهة نظر عملية ، تتكون العينة من المبنى المراد دراسته ، وإذابته في مذيب ومحتواة في خزان. لذلك من الضروري ألا يتداخل المذيب والخزان في البيانات المقاسة. وبالتالي سنختارهم شفافين في المجال المختار. في السوق ، توجد خزانات مختلفة تتكيف مع المجالات الطيفية المختلفة التي تمت مواجهتها (البلاستيك المرئي ، الكوارتز ذو الجودة الجيدة إلى حد ما للأشعة فوق البنفسجية). أما بالنسبة للمذيب ، فيتم تحييد تأثيره بإجراء فراغ ، أي بقياس شدة الإشعاع المنقول بعد المرور عبر الخزان المحتوي على مذيب فقط. يجب أن تكون العينات شفافة لتجنب أي ظاهرة انتشار: يمكن تحليل الحلول الواضحة فقط في خزانات نظيفة.

4. Etude spectrophotométrique en UV-Visible

في دراسة القياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية ، من المعتاد رسم الرسم البياني

للامتصاصية A كدالة للطول الموجي λ.

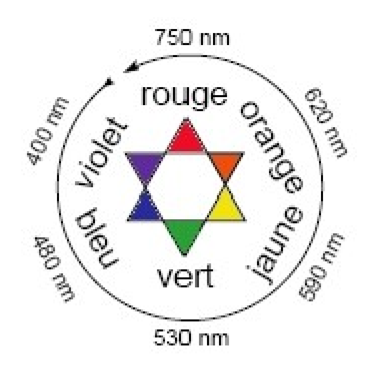
On remarque le spectre est constitué de bandes larges, et non de pics L’analyse d’un tel spectre mène à la détermination de la longueur d’onde du maximum d’absorption λ_{max}. **. la donnée d'une telle longueur d'onde ne renseigne pas sur l'intensité de l'absorbance. Une donnée intensive et quantitative est nécessaire. Celle-ci est fournie par la loi de Beer-Lambert : pour une solution contenant une unique solution absorbante, with la largeur de la cuve contenant l'échantillon c la concentration molaire de l'échantillon et ε le coefficient d'extinction molaire Cette loi est valable pour les solutions transparentes, peu concentrées**

La relation de Beer-Lambert donne donc accès au coefficient d’extinction molaire ε qui caractérise l’absorption de l’édifice dans les conditions de l’expérience. Ainsi, il dépend de la température, de l’édifice et du solvant dans lequel est .enregistré le spectre

5. Analyse de l'absorption

L’absorption provient d’une transition énergétique entre deux niveaux électroniques dont la nature joue fortement sur les

deux grandeurs λ_{max} et ε_{max}. Dans le cas de molécules organiques les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-Visible correspondent grossièrement aux orbitales de valence de l'édifice et leur énergie est dépendante de leur nature (σ, π) et de leur caractère (liante, antiliante, non liante). Schématiquement, l'ordre relatif des niveaux électroniques est le suivant :



Une solution de β-carotène absorbant dans le bleu, elle ne laisse passer que les radiations peu absorbées et apparait alors de sa couleur complémentaire, l'orange. Le cercle chromatique permet de la retrouver facilement.